

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XXVIII¹⁾**Carben-Addition an Metall–Metall-Mehrfachbindungen.
Synthese und Molekülstrukturen neuer μ -Methylen-Rhodium-
Komplexe**

Wolfgang A. Herrmann^{*a)}, Christine Bauer^a, Gangolf Kriechbaum^a,
Horst Kunkely^a, Manfred L. Ziegler^b, Dieter Speth^b und Ernst Guggolz^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 23. Juni 1981

In praktisch quantitativen Ausbeuten reagieren die aliphatischen Diazoverbindungen **2a–o** im Temperaturbereich $-80/+25^\circ\text{C}$ mit dem zweikernigen Carbonylrhodium-Komplex **1** unter N_2 -Eliminierung und gleichzeitiger Carben-Addition an die $\text{Rh}=\text{Rh}$ -„Doppelbindung“. Der Einfluß der Methylen-Brücken auf die Konstitution der neuen Dimetallacyclopropane **3k, l, n, o**, **4a–j, m** und **5l** bleibt weitgehend auf sterische Effekte beschränkt und spiegelt sich in den Molekülstrukturen der Schlüsselbeispiele **3o** und **4g** wider. Die teils reversiblen Decarbonylierungs-Reaktionen **3** \rightarrow **5** und **4** \rightarrow **5** verlaufen nach kinetischen Untersuchungen als Direktprozesse ohne Beteiligung von Zwischenstufen signifikanter Konzentration. Das in den Verbindungen **5** wiederhergestellte charakteristische Strukturelement der reaktiven Vorstufe **1** eröffnet mit der konsekutiven Carben-Addition die Möglichkeit zur gezielten Synthese von Bis(μ -methylen)-Komplexen mit unterschiedlichen CR_2 -Liganden (z. B. **6**).

Transition Metal Methylene Complexes, XXVIII¹⁾**Carbene Addition to Metal Metal Multiple Bonds. Synthesis and Molecular Structures of Novel μ -Methylene Rhodium Complexes**

Reaction of the aliphatic diazo compounds **2a–o** with the dinuclear carbonylrhodium complex **1** in the temperature range $-80/+25^\circ\text{C}$ leads to N_2 -elimination and quantitative carbene addition to the rhodium-rhodium “double bond”. The influence of the methylene bridges upon the constitution of the novel dimetallacyclopropane-type compounds **3k, l, n, o**, **4a–j, m**, and **5l** is largely restricted to steric effects which is reflected by the molecular structures of the typical examples **3o** and **4g**. The decarbonylation reactions **3** \rightarrow **5** and **4** \rightarrow **5** are in part reversible and, according to kinetic studies, do not involve any intermediate of significant concentration. The structural characteristics of the reactive precursor **1** is reestablished in compounds **5**. Consecutive carbene addition to **5** opens a synthetic route to bis(μ -methylene) complexes having structurally different CR_2 -ligands, e. g. **6**.

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50.

Kein Syntheseverfahren hat bisher eine größere Vielfalt von μ -Methylen-Komplexen hervorgebracht als die Diazo-Methode der Carben-Addition an Metall–Metall-Mehrfachbindungen^{1–10}. Besonders eingehende Untersuchungen haben wir der jetzt problemlos zugänglichen zweikernigen Carbonylrhodium-Verbindung **1**^{2,6} gewidmet, deren ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber neutralen π -Akzeptor-Liganden (z. B. CO, SO₂) auf den ungesättigten Charakter der Rhodium–Rhodium-„Doppelbindung“ zurückzuführen ist^{6,10,11}. Theoretischen Betrachtungen zufolge sind verbrückende CO- und CH₂-Liganden hinsichtlich der Bindungsverhältnisse nahezu äquivalent^{12–14} – eine Analogie, die sich auch strukturchemisch überzeugend niederschlägt¹⁵; ferner eröffnen μ -Carbonyl-Komplexe ähnliche Reaktionsmöglichkeiten wie die korrespondierenden μ -Methylen-Systeme^{16,17}. Die bisher bekannten Eigenschaften der Dimetallacyclopropane^{10,18} haben zur Voraussage geführt, daß bei Verfügbarkeit geeigneter Edukte von jedem bisher bekannten μ -Carbonyl-Komplex auch dessen Methylen-Derivat synthetisierbar und sich sogar durch erhöhte Stabilität auszeichnen sollte^{10,19}. Diese bislang noch ohne Ausnahme gebliebene Regel erfährt durch die hier beschriebenen Carben-Additionsreaktionen eine neuerliche Bestätigung.

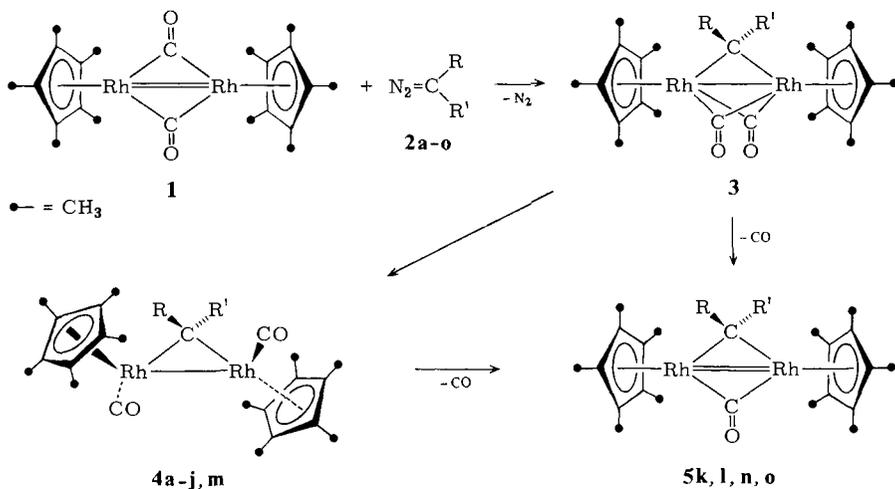
A. Präparative Ergebnisse

Bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh*=*Rh*) (**1**) reagiert mit den Diazoalkanen **2a–o** in Tetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur unter schlagartiger Stickstoff-Eliminierung, so daß im Interesse eines übersichtlichen Reaktionsablaufes in manchen Fällen die Durchführung dieser Umsetzungen bei tiefen Temperaturen angeraten ist. In Abhängigkeit von der Konstitution der Diazo-Verbindungen bilden sich in durchwegs quantitativen Reaktionen entweder die dreifach verbrückten μ -Methylen-Komplexe **3**, deren Isomere **4** oder die Decarbonylierungsprodukte **5** (Schema 1). Von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. **4g**) sind die neuen Verbindungen selbst an milden Trägermaterialien nicht chromatographierbar, lassen sich aber dank der vollständigen Reaktion von **1** durch unmittelbare Extraktion und nachfolgendes Umkristallisieren der Rohprodukte problemlos in analytisch (Tab. 9) und spektroskopisch reiner Form (Tab. 1–4) gewinnen und sind in der Regel luftstabil. Besonders einfach gestaltet sich die Synthese von **3**, **4** und **5** durch das Auftreten von jeweils nur *einer* dieser Verbindungsklassen sowie durch das Ausbleiben von Sekundärreaktionen selbst in Gegenwart überschüssigen Diazoalkans.

I. Dimetallacyclopropane **4**

Die meisten Diazokohlenwasserstoffe ergeben die μ -Methylen-Komplexe **4**, deren Dimetallacyclopropan-Gerüste durch keine weiteren Brückenliganden unterstützt sind. Diesbezüglich schließen sich dem Verhalten des Grundkörpers Diazomethan (**2a**)⁶ die ein- bzw. zweifach substituierten Homologen **2b–i** wie auch die cyclischen Derivate **2j, m** an. Die resultierenden Komplexverbindungen **4a–j, m** sind bei Raumtemperatur sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung luft- und lichtbeständig und geben sich bereits durch ihre leuchtend rote Farbe zu erkennen; nur der μ -Diphenylmethylen-Komplex **4h** und das μ -(Phenyl-4-pyridinyl-methylen)-Derivat **4i** neigen schon beim schwachen Erwärmen zur Decarbonylierung (vgl. Abschnitt III), die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht besonders rasch vonstatten geht.

Schema 1



	a	b	c	d	e	f	g	h
R	H	H	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅
R'	H	CH ₃	CF ₃	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅)=NC≡N	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅

	i	j	k	l	m	n	o
R	C ₆ H ₅						
R'							

Die diamagnetischen, durch Addition der Carben-Bausteine von **2a-j,m** an die außerordentlich reaktive Rhodium-Rhodium-„Doppelbindung“²⁰⁾ des Metall-Substrats **1** entstandenen μ -Methylen-Komplexe **4** wurden durch die Infrarot-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 1–4) charakterisiert, die sich widerspruchsfrei in das Muster der inzwischen gut untersuchten Dimetallacyclopropane einfügen¹⁰⁾ und deshalb keiner weiteren Diskussion mehr bedürfen. Eine detaillierte Analyse der übersichtlichen Massenspektren unter Einbeziehung von Hochauflösungs- und DADI-Untersuchungen bleibt einer eigenen Arbeit ebenso vorbehalten²¹⁾ wie die ¹⁰³Rh-NMR-Spektroskopie dieser und verwandter Verbindungen²²⁾. Der stark elektronenschiebende Effekt der zehn Methyl-Substituenten zieht im Vergleich zu Komplexen des Typs (μ -CHR')-[(η^5 -C₅H₅)Rh(CO)]₂^{10,15a)} eine beträchtliche niederfrequente Verschiebung der ν CO-Absorptionen (Tab. 1) sowie eine Hochfeldverschiebung der μ -CH-Resonanzen (Tab. 3) nach sich; auf die Beeinflussung anderer spektroskopischer Parameter wurde bereits hingewiesen⁶⁾. Nach Schema 1 ist der Verbindungstyp **4** unabhängig von den elektronischen Eigenschaften der Methylen-Substituenten R bzw. R' grundsätzlich realisierbar, toleriert also das gesamte Spektrum von schwach elektronenschiebenden Gruppen (z. B. C₂H₅, **4d**) bis hin zu den stärksten π -Akzeptor-Methylenen (z. B. 1,3-

Dioxo-2-indanyliden, **4j**), ohne daß es dadurch zu einer signifikanten Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Komplexe kommt. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 1, 2) erlauben erstmals die Einordnung brückengebundener Methylen-

Tab. 1. Auszug aus den Infrarot-Spektren der μ -Methylen-Komplexe **3**–**6**^{a)}

Verb.	$\nu(\text{M}-)\text{C}\equiv\text{O}$ [cm^{-1}]	weitere charakteristische Banden [cm^{-1}] ^{b)}	Medium
3k	1842 st, 1788 st 1846 st, 1792 sst	2885 s, 2850 m, 728 st	KBr THF
3l	1860 st, 1805 st – sst	1632 st – sst ($\nu\text{C}=\text{O}$)	THF
3n	1873 sst, 1818 sst 1872 sst, 1820 sst	2990 s, 2955 m, 1390 st, 1294 st, 1130 st	KBr THF
3o	1870 sst, 1817 sst, 1793 st (Sch) 1873 sst, 1820 sst 1880 sst, 1826 sst	2894 s, 1098 st, 1248 st, 1380 st	KBr CH_2Cl_2 THF
4a	1933 sst, 1901 m (Sch) 1948 sst 1941 sst	2901 m, 2865 m, 1362 m	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4b	1953 s (Sch), 1933 sst 1965 m (Sch), 1945 sst 1937 sst	2953 s, 2891 m, 2854 s (Sch), 1378 m	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4c	1955 sst 1962 sst 1952 sst	2895 s, 1380 m, 1242 st, 1048 st	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4d	1935 sst 1965 st (Sch), 1945 sst 1937 sst	2958 m, 2910 m, 2856 s, 1385 st, 1270 st	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4e	1974 st (Sch), 1951 sst 1952 sst 1953 sst	2964 s, 2900 m, 1671 st (νCO , Ester), 1376 st	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4f	1959 sst 1965 sst 1955 sst	2988 m, 2919 m, 2166 st ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$), 1517 st ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1391 st, 1321 st, 1270 st	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4g	1965 sst, 1925 s (Sch) 1975 sst 1964 sst	2933 s, 2906 m, 1682 sst (νCO , Ester), 1169 sst	KBr CCl_4 THF
4h	1938 sst 1948 sst 1941 sst	2891 s, 695 m, 705 m	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4i	1941 sst 1950 sst 1945 sst	2948 s, 2798 m, 2760 s, 1577 sst, 1378 st, 702 sst	KBr <i>n</i> -Pentan THF
4j	1964 sst 1967 sst 1964 sst	2949 s, 2897 m, 1643 st, 1584 st, 1219 sst, 730 sst	KBr THF CH_2Cl_2
4m	1953 sst 1950 sst 1950 sst	2956 s, 2904 m, 2856 s, 1373 st, 1019 st, 753 st	KBr <i>n</i> -Pentan THF

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	$\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]	weitere charakteristische Banden [cm^{-1}] ^{b)}	Medium
5h	1767 sst	2887 m, 1378 st, 1365 st	KBr
	1753 sst		CH ₂ Cl ₂
	1764 sst		THF
5k	1774 sst	2895 m, 2968 s, 1378 m, 731 st	KBr
	1779 sst		THF
5l	1765 sst	2897 s, 1623 st, 1598 st, 1135 st	KBr
	1771 sst		CH ₂ Cl ₂
	1778 sst		THF
5n	1794 sst	2880 s, 1388 st, 1121 st	KBr
	1790 sst		CH ₂ Cl ₂
	1798 sst		THF
5o	1804 sst	2894 s, 1317 st, 736 st	KBr
	1799 sst		CH ₂ Cl ₂
	1806 sst		THF
6	1829 sst	3058 s, 2981 s, 2905 m, 910 m	KBr
	1827 sst		CH ₂ Cl ₂

a) Beckman-IR-Gitterspektrophotometer 4240; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Alle Spektren wurden bei Normaltemperatur an frisch zubereiteten Proben aufgenommen. – Intensitätsbezeichnungen: s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark (Sch = Schulter). –
 b) Angegeben sind nur solche Absorptionen, die für die rasche Charakterisierung der Verbindungen von Nutzen sind ($600 \dots 3000 \text{ cm}^{-1}$).

Tab. 2. Auszug aus den Infrarot-Spektren ($\nu^{13}\text{CO}$; cm^{-1}) der ¹³CO-markierten μ -Methylen-Komplexe^{a)}

Verb.	THF	<i>n</i> -Pentan	KBr	CH ₂ Cl ₂
4a	1898	1906		
4b	1895	1912 (Sch)		
		1903		
4c	1912	1920	1915	
4j	1924		1919	1921
3k	1760		1730, 1760	
	1730		1750 (Sch)	

a) Vgl. Tab. 1, Fußnote a). – $\nu^{12}\text{CO}$ -Daten s. Tab. 1.

Liganden sowie der analogen CO- bzw. SO₂-Funktionen in die folgende Reihe mit steigendem π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis:

$\text{C}(\text{H})\text{R}$ [R = CH₃, C₂H₅] < CH₂ \approx C(C₆H₅)₂ < C(C₆H₅)(C₃H₄N-*p*) < CO^{6,11)} \approx C₅H₄ \approx C(H)CF₃ \approx C(H)CO₂C₂H₅ \approx C(H)[C(OC₂H₅)=N-CN] \ll C(CO₂CH₃)₂ < 1,3-Dioxo-2-indanylidin \ll SO₂^{15b)}.

Nicht unerwartet findet sich das von **2j** abgeleitete Bis(acyl)methylen am „starken“ Ende dieser Reihe und übertrifft auch die übrigen carbonyl-flankierten Methylen-Brücken der Ester-Klasse noch hinsichtlich des π -Akzeptor-Vermögens. Erwähnt sei ferner der stark elektronenziehende Effekt der CF₃-Gruppe (**4c**), der die Alkylden-Brücken den Alkoxy-carbonyl-carbenen (z. B. **4e**) angleicht; letztere unterscheiden sich

nicht nennenswert von den *N*-Cyan- α -diazacetimidssäureester-Abkömmlingen (z. B. **4f**) sowie, besonders aufschlußreich, vom Cyclopentadienyliden-Liganden (**4m**). Die für die Komplexserie **4a–j, m** angegebene Abstufung der induktiven Substituenteneinflüsse ist auf die freien Diazoalkane nicht übertragbar, da sich dort auf die konstitutionsempfindliche „Diazobande“ [$\nu_{\text{as}}(\text{N}\equiv\text{N})$] auch die konjugative Wirkung der Nachbargruppen niederschlägt²³⁾. Dennoch lassen diese Daten den sicheren Schluß zu, daß weder Tetrabromcyclopentadienyliden (aus **2o**) noch dessen Chlor-Derivat (aus **2n**) stärkere π -Akzeptoren sind als Bis(acyl)methylen-Bausteine. Als Konsequenz hieraus deutet sich bereits an, daß eine Erklärung für das Ausbleiben der Analogverbindungen **4o** bzw. **4n** bei der Umsetzung von **1** mit **2o, n** ohne Berücksichtigung sterischer Effekte versagen muß.

Tab. 3. ¹H-NMR-Parameter [ppm] der μ -Methylen-Komplexe **3–6**^{a)}

Verb.	$\delta_{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5}^{\text{b)}$	$\delta(\mu\text{-CH})$	übrige Signale
3k	1.36 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$: 7.0–7.8 [m, 8H]
3n	1.97	–	–
3o	1.89	–	–
4b	1.94 [30H]	7.06 [m, 1H]	δ_{CH_3} 2.25 [d, 3H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$]
4c	1.94 [30H]	5.42 [qt, 1H; $^3J_{\text{H,F}} = 16.4$; $^2J_{\text{Rh,H}} = 1.9$]	–
4d	1.94 [30H]	6.85 [tt, 1H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$; $^2J_{\text{Rh,H}} = 0.9$]	δ_{CH_3} 0.99 [t, 3H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$] δ_{CH_2} 2.30 [mc, 2H]
4e	1.91 [30H]	5.78 [t, 1H; $^2J_{\text{Rh,H}} = 1.7$]	δ_{CH_3} 1.23 [t, 3H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$] δ_{CH_2} 2.85 [q, 2H]
4f	1.93 [30H]	5.86 [t, 1H; $^2J_{\text{Rh,H}} = 2.1$]	δ_{CH_3} 1.27 [t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$] δ_{CH_2} 4.17 [q, 2H]
4g	1.82 [30H]	–	δ_{CH_3} 3.62 [s, 6H]
4h	1.62 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 6.2–7.2 [m, 10H]
4i ^{d)}	1.64 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$, $\delta_{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}$ 6.90–7.12 [m, 7H], 8.11–8.17 [m, 2H ^{e)}]
4j	1.86 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 7.58 [mc, 4H]
4m ^{e)}	1.72 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_4}$ 6.63 [mc, 2H], 6.39 [mc, 2H]
5h	1.26 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 7.02–7.11 [m, 10H]
5k	1.24 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 6.90–7.30 [m, 8H]
5l	1.15 [30H]	–	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 8.37 [mc, 2H ^{e)}], 6.36–7.26 [m, 6H]
5n	1.59	–	–
6	1.55 [30H]	4.91 [t; $^2J_{\text{Rh,H}} = 0.92$], 4.95 [t], 5.08 [s], 5.13 [s] [Gesamtintensität 2] ^{d)}	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 6.48–7.22 [m, 10H]

a) Bruker WH-90 (FT-Spektren; 90 MHz); Meßtemperatur 25–29 °C; int. TMS; Lösungsmittel CDCl_3 . – Die rel. Intensitäten sind ebenso wie die Multiplizitäten und die Kopplungskonstanten (Hz) in eckigen Klammern angeben. – b) Die $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Signale erscheinen als Pseudosingulets; die Rh-H-Kopplungskonstanten betragen < 0.5 Hz. – c) Teil eines AB-Systems. – d) In CD_2Cl_2 . – e) In C_6D_6 . – f) AB-System; $^2J_{\text{H,H}} = 4.22$ Hz.

Die hohe Gerüststabilität des Dimetallacyclopropans **4a** geht aus Kreuzungsexperimenten mit $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ ^{15a)} hervor, die unter vollständigem Erhalt der Edukte nicht zum Metathese-Produkt $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Rh}-\text{CH}_2-\text{Rh}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ führen (THF, 64 °C, 3 d).

II. Dreifach verbrückte Methylen-Komplexe 3

Anstelle des Komplexstyps **4** treten die Konstitutionsisomeren **3k, n, o** als bei Raumtemperatur unzerstört haltbare, gut kristallisierende, tiefgrüne Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten auf (Tab. 1–4, 9), wenn **1** im Temperaturbereich –80/+25 °C auf 9-Diazofluoren (**2k**) und die beiden Diazocyclopentadien-Derivate **2n, o** einwirkt (Schema 1). Auch 10-Diazo-9-anthron (**2l**) ergibt bei –70 °C (THF) zunächst den IR-spektroskopisch charakterisierten Komplex **3l**, der sich oberhalb von ca. –60 °C unter Decarbonylierung zügig in das beständige Derivat **5l** umwandelt; aus ¹³CO-Markierungsversuchen geht der irreversible Charakter dieser Reaktion hervor.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten [ppm] der μ -Methylen-Komplexe **3k** und **4a, c, j**^{a)}

Verb.	$\delta\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\delta\text{C}_5(\text{CH}_3)_5^c)$	δCO	$\delta(\mu\text{-CRR}')$	Solvens/ Temp. (K)
4a	100.43 [s]	10.91	197.64 [d; ¹ J _{Rh,C} = 89.7]	112.05 [t; ¹ J _{Rh,C} = 30.1]	[D ₈]THF/212
4a	100.69 [s]	10.71	197.84 [t; ¹ J _{Rh,C} = 44.5] ^{d)}	112.38 [t; ¹ J _{Rh,C} = 30.1]	[D ₈]THF/305
4c	101.73 [s]	10.64	197.20 [t; ¹ J _{Rh,C} = 43.5] ^{d)} 196.93 [dt; ¹ J _{Rh,C} = 43.5; ⁴ J _{C,F} = 4.5] ^{d)}	^{b, f)}	[D ₈]THF/305
4c	101.34 [d; ¹ J _{Rh,C} = 12]	10.65	197.00 [d; ¹ J _{Rh,C} = 85.3] 196.54 [d; ¹ J _{Rh,C} = 85.3] ^{e)}	^{b, f)}	[D ₈]THF/213
4j	101.23 [s]	10.07	195.91 [t; ¹ J _{Rh,C} = 42.3] ^{d)}	^{b, g)}	CDCl ₃ /308
3h	101.95 [s]	7.77	229.33 [t; ¹ J _{Rh,C} = 37.4]	^{b, h)}	CDCl ₃ /273

a) Bruker WH-90; 22.63 MHz; ¹H-Breitbandentkopplung. Die vermessenen Komplexe waren zu 20–50% mit ¹³CO angereichert. Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern. – b) Nicht beobachtet. – c) Singulett. – d) Rascher intramolekularer CO-Austausch. – e) ⁴J_{C,F} nicht mehr beobachtbar. – f) CF₃ wegen geringer Konzentration von **4c** nicht beobachtet. – g) Übrige Signale 120.85, 132.36, 139.90. – h) Übrige Signale 118.48, 122.51, 124.23, 126.32.

Der spektroskopische Nachweis von **3l** als Zwischenstufe bei der Bildung von **5l** sowie die Beschränkung stabiler Verbindungen des Typs **3** auf sterisch anspruchsvolle Methylen-Brücken (z. B. C₅Br₄, vgl. Abschnitt B) deuten darauf hin, daß in allen Diazoalkan-Reaktionen die dreifach verbrückte, der Struktur des Edukts **1** noch sehr ähnliche Komplexstufe **3** durchlaufen wird, zumal sich letztere auch noch im Zuge des intramolekularen CO-Austauschs von **4** (z. B. **4c** ⇌ **3c**; $\Delta G^\ddagger = 13.1 \pm 1.5$ kcal/mol, in THF²⁴⁾) als thermodynamisch instabilere Zwischenstufe ausgewiesen hat²⁴⁾. Ungeklärt blieb indessen die Konstitution der stickstoffhaltigen, unmittelbar zu **3**

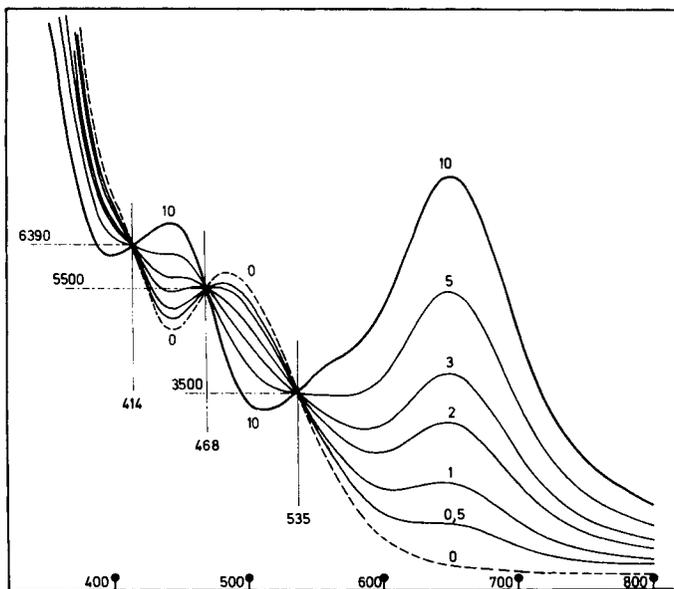
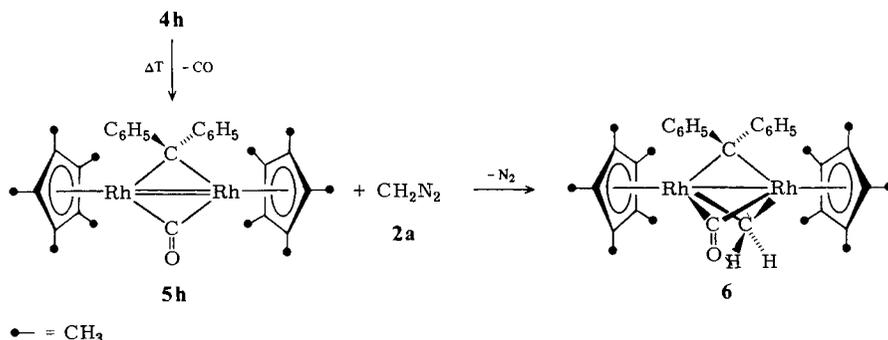


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von **4h** für $t = 0, 0.5, 1, 2, 3, 5$ bzw. 10 min (9.54×10^{-5} mol/dm³; Toluol; 1-cm-Küvette; Anregungslicht $\lambda > 420$ nm; Abszisse: λ [nm], Ordinate: ϵ [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]). Der gestrichelte Kurvenzug entspricht dem Absorptionsspektrum von reinem **4h** ($t = 0$). Das Auftreten der drei isosbestischen Punkte bei 535 nm, 468 nm und 414 nm zeigt, daß die Reaktion einheitlich zu **5h** führt ($t = 10$ min). Das nach Photolyse beobachtete Endspektrum ($t = 10$ min) ist mit dem nach thermischer Decarbonylierung von **4h** (THF, 64°C) erhaltenen UV/VIS-Spektrum praktisch deckungsgleich ($\Delta\epsilon < 3\%$). Die Identität von **5h** ist in beiden Fällen durch weiteren Spektrenvergleich (IR) sichergestellt. – Unübersichtliche Sekundärphotolyseprozesse werden erst bei längerer Belichtungsdauer (> 20 min) wirksam

ca. 144°C belastbaren Komplex **6**, dessen Zusammensetzung und Konstitution schlüssig aus der vollständigen Elementaranalyse, den EI- und FD-Massenspektren bzw. den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten folgen. Während sich die durch CH_2 -Addition an die Rh=Rh-Bindung der Vorstufe **5h** in das Molekül eingeführte Methylen-Gruppe von **6** anhand typischer Protonen-Signale im Bereich $\delta = 5.0$ ausweist (ABX_2 -System, $^2J_{\text{H,H}}$ 4.22; $^2J_{\text{Rh,H}}$ 0.92 Hz), gilt die im IR-Spektrum bei 1829 cm^{-1} (KBr) auftretende intensive νCO -Absorption als schlüssiger Beleg für die Brückenkoordination der Carbonylfunktion (vgl. Tab. 1). Die Struktur dieser Verbindung entspricht somit prinzipiell der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Geometrie von **3o** (Abschnitt B). Die dreifach verbrückte Verbindung **6** besitzt chirale Metallzentren (R,S - bzw. S,R -Konfiguration; „meso-Form“). Wie die fehlende Reaktivität von **5h** gegenüber Diazoalkanen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten (z. B. C_6H_5) zeigt, ist die Anwendbarkeit der hier aufgezeigten Möglichkeit zur konsekutiven Carben-Addition an bereits Methylenverbrückte Metall–Metall-Doppelbindungen durch die Raumerfüllung der Carben-Substituenten auf kleine Zweitliganden (z. B. CH_2) beschränkt.



B. Strukturchemie*)

Zur Aufklärung der Stereochemie der konstitutionsisomeren Verbindungsklassen **3** und **4** wurden von den Komplexen **4a**⁶⁾, **4b**^{27a)} und **4j**^{27b)} Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Als besonders aufschlußreich erweist sich der unmittelbare Strukturvergleich zwischen **4g** und **3o**.

4g: Triklin (Raumgruppe $C_1^1-P\bar{1}$), aus *n*-Pentan/Ether; Kristallgröße 0.20 × 0.30 × 0.20 mm; $a = 939.4(5)$, $b = 1000.3(3)$, $c = 1678.0(4)$ pm; $\alpha = 75.67(2)$, $\beta = 76.86(3)$, $\gamma = 68.80(3)^\circ$; $Z = 2$; 3815 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($I > 3\sigma(I)$); LP- und Absorptionskorrektur; $2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$; $R_w = 0.039$ ²⁸⁾.

3o: Triklin (Raumgruppe $C_1^1-P\bar{1}$), aus CH₂Cl₂/Diethylether; Kristallgröße 0.15 × 0.20 × 0.20 mm; $a = 893.1(4)$, $b = 1093.8(3)$, $c = 1689.3(3)$ pm; $\alpha = 76.37(2)$, $\beta = 78.25(3)$, $\gamma = 67.08(3)^\circ$; $Z = 2$; 2377 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($I > 3\sigma(I)$); LP-Absorptionskorrektur; $2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$; $R_w = 0.042$ ²⁸⁾.

Tabb. 5 und 8 enthalten die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter der beiden Verbindungen, während in Tabb. 6 und 7 ausgewählte Strukturdaten zusammengefaßt sind.

Typisches Strukturmerkmal für beide μ -Methylen-Komplexe **4g** und **3o** ist ein gleichseitiges Rh–C–Rh'-Dreiecksgerüst, dessen Metall–Metall-Bindung bei **3o** noch durch zwei Carbonyl-Gruppen symmetrisch überbrückt ist. Die Brückenkopf-Kohlenstoffatome C(3) befinden sich im Zentrum eines quasi-tetraedrischen Koordinationspolyeders; damit ist das Orthogonalitätskriterium der Dimetallacyclopropane, wonach der Metall–Metall-Vektor die Methylen-Ebene CRR' (vgl. Tabb. 6, 7) im rechten Winkel schneidet, streng erfüllt. Die von den Methylen-Substituenten eingeschlossenen Winkel [\angle Rh(1), C(3), Rh(2) und \angle C(4), C(3), C(7) (**3o**) bzw. \angle C(4), C(3), C(6) (**4g**)] fallen in den engeren Wertebereich typischer μ -Methylen-Komplexe (Tabb. 6, 7)¹⁰⁾. Vermutlich infolge Mehrfachverbrückung¹⁰⁾ ist die Metall–Metall-Bindung in **3o** signifikant kürzer als in den Komplexen **4a**, **b**, **g** und **j**^{6, 27)}.

Auffälliger als die bisher angesprochenen Strukturdetails ist die unterschiedliche Stereochemie, die sich letztlich als strukturbestimmend erweist (Abb. 2 und 3): Die äquivalenten Sätze der endständigen Peripherie-Liganden (C₅Me₅/C₅Me₅ bzw. CO/CO) in **4g** befinden sich in *trans*-Position zueinander, womit den Metallatomen die Konfigura-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50068, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. Lageparameter ($Rh \times 10^5$; O, C $\times 10^4$) sowie thermische Parameter ($Rh \times 10^4$; O, C $\times 10^3$) des μ -Methylen-Komplexes **4g**. $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh(1)	32484(6)	14638(6)	32817(3)	285(3)	347(3)	251(3)	-64(2)	-16(2)	-96(2)
Rh(2)	39143(7)	18343(6)	16287(3)	365(3)	391(3)	243(3)	-39(2)	-27(2)	-159(3)
O(1)	5160(7)	3143(6)	3461(3)	63(4)	48(4)	64(4)	-8(3)	-18(3)	-28(3)
O(2)	1500(7)	730(7)	1425(4)	69(5)	116(6)	60(4)	-16(4)	-15(3)	-58(4)
O(4)	7226(6)	415(5)	2792(3)	38(3)	54(3)	63(3)	-18(3)	-9(3)	-16(3)
O(5)	7466(6)	-1113(6)	1958(3)	37(3)	61(4)	73(4)	-33(3)	6(3)	-11(3)
O(6)	3965(6)	-1728(6)	2296(3)	60(4)	52(4)	62(4)	-20(3)	-11(3)	-28(3)
O(7)	5456(7)	-2293(5)	3290(3)	70(4)	39(3)	64(4)	2(3)	-24(3)	-18(3)
C(1)	4565(8)	2418(8)	3322(4)	33(4)	31(4)	34(4)	-8(3)	-2(3)	-4(4)
C(2)	2438(9)	1059(9)	1588(4)	42(5)	51(5)	26(4)	-6(4)	1(4)	-8(4)
C(3)	4929(8)	112(7)	2522(4)	31(4)	33(4)	32(4)	-7(3)	-6(3)	-10(3)
C(4)	6617(8)	-142(7)	2469(4)	36(4)	34(4)	40(4)	-8(3)	-2(3)	-10(3)
C(5)	9144(9)	-1517(10)	1888(7)	26(5)	82(7)	127(9)	-43(6)	3(5)	-10(5)
C(6)	4698(8)	-1355(7)	2654(4)	40(5)	37(4)	42(4)	-13(3)	5(4)	-11(4)
C(7)	5464(12)	-3797(8)	3439(6)	118(9)	21(5)	103(8)	7(5)	-32(7)	-24(5)
C(21)	3956(10)	4222(8)	1251(4)	64(6)	39(5)	41(4)	7(4)	-14(4)	-19(4)
C(22)	5531(9)	3226(8)	1124(4)	51(5)	45(5)	37(4)	8(4)	-2(4)	-21(4)
C(23)	5636(10)	2410(9)	512(5)	57(6)	52(5)	37(4)	1(4)	4(4)	-26(4)
C(24)	4120(11)	2864(9)	298(4)	82(7)	55(5)	23(4)	-7(4)	3(4)	-31(5)
C(25)	3878(9)	3958(8)	734(4)	67(6)	47(5)	32(4)	10(3)	-20(4)	-29(4)
C(26)	3357(11)	5398(9)	1800(5)	107(8)	45(5)	51(5)	-13(4)	-21(5)	-24(5)
C(27)	6883(10)	3299(11)	1445(6)	51(6)	104(8)	78(7)	8(6)	-20(5)	-51(6)
C(28)	7101(11)	1405(10)	115(6)	69(7)	65(6)	72(6)	-17(5)	28(5)	-10(5)
C(29)	3681(13)	2349(10)	-397(5)	143(10)	92(7)	24(4)	-5(4)	-24(5)	-63(7)
C(30)	1371(10)	4801(10)	687(5)	57(6)	82(7)	69(6)	6(5)	-38(5)	-5(5)
C(31)	12768(8)	491(8)	38001(4)	36(4)	558(5)	417(4)	97(4)	56(4)	-22(4)
C(32)	2098(8)	293(9)	4449(4)	31(4)	65(5)	25(4)	2(4)	5(3)	-13(4)
C(33)	1993(9)	1714(9)	4559(4)	39(5)	61(5)	29(4)	-11(4)	6(3)	-20(4)
C(34)	1025(8)	2796(9)	3965(4)	35(4)	61(5)	38(4)	-22(4)	8(4)	-7(4)
C(35)	577(8)	2024(9)	3523(4)	26(4)	72(6)	32(4)	-16(4)	4(3)	-2(4)
C(36)	8963(10)	-720(10)	3568(6)	63(6)	88(7)	75(6)	-28(5)	9(5)	-47(6)
C(37)	2866(10)	-1161(9)	4990(5)	61(6)	63(6)	50(5)	23(4)	-11(4)	-18(5)
C(38)	2615(10)	2050(11)	5230(5)	74(7)	106(7)	33(4)	-28(5)	-2(4)	-45(6)
C(39)	479(11)	4459(9)	3906(6)	81(7)	47(5)	81(7)	-30(5)	2(6)	6(5)
C(40)	-606(9)	2681(10)	2918(5)	34(5)	103(7)	-58(5)	-6(5)	-22(4)	-7(5)

tionsssymbole S,S (bzw. R,R) zuzuordnen sind; diese Ligandanordnung bedingt eine starke Kippung der substituierten Cyclopentadienyl-Ringe gegen die Dimetallacyclopropan-Ebene (Tab. 6). Demgegenüber sind die C_5Me_5 -Liganden einschließlich der cyclischen Methylen-Brücke in **3o** nicht nur praktisch parallel zueinander angeordnet, sondern stehen auch senkrecht auf dem Metall–Metall-Vektor bzw. der Dimetallacyclopropan-Ebene (Tab. 7). Hierdurch wird die optimale, mit den geringsten sterischen Wechselwirkungen beladene Geometrie realisiert. Da im Zuge der intramolekularen Isomerisierung **3** \rightarrow **4** die C_5Me_5 -Liganden der Bewegung der CO-Gruppen synchron folgen, sind die nichtbindenden Kontaktabstände insbesondere zwischen den H-Atomen der Ringliganden und den α -Substituenten der Methylen-Brücke im Verbindungstyp **4** (z. B. **4g**; $R,R' = CO_2CH_3$) erheblich kleiner als bei **3**. Maßstabsgetreue Molekülmodelle überzeugen uns, daß sterische Hinderung für die ausbleibende Isome-

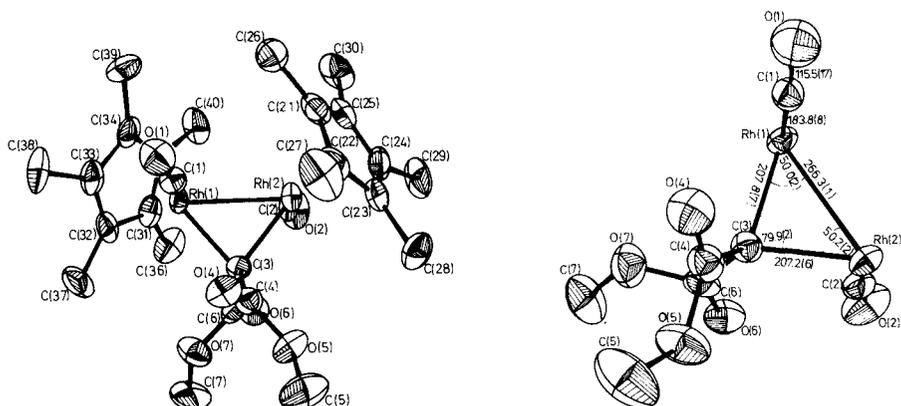


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen des μ -Methylen-Komplexes **4g**. Die Abbildung rechts verdeutlicht die charakteristische Dimetallacyclopropan-Geometrie. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

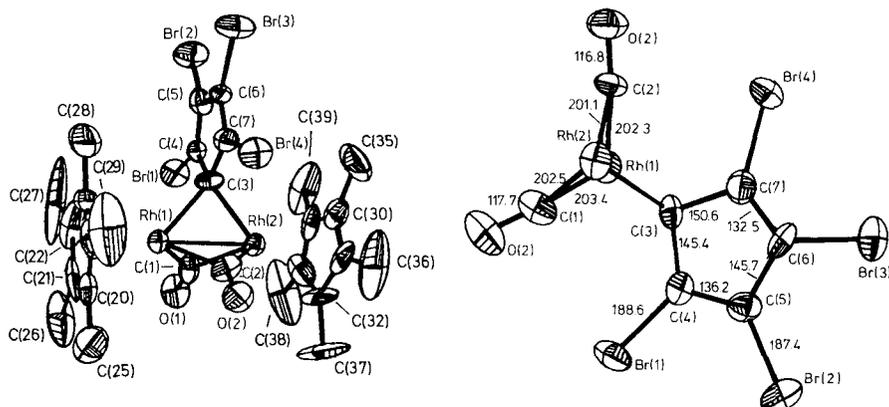


Abb. 3. ORTEP-Darstellungen des dreifach verbrückten Komplexes **3o**. Die Abbildung rechts unterstreicht den 1,3-Dien-Charakter der streng planaren Tetrabromocyclopentadienyliden-Brücke. Schwingungsellipsoide wie Abb. 1

risierung **3o** \rightarrow **4o** die Hauptursache darstellt, zumal nach obigen Betrachtungen (Kapitel A) elektronische Gründe der Bildung des wie bei **4a, j, m** thermodynamisch stabileren Derivats **4o** nicht entgegenstehen. Die kinetische Stabilität von **3o** gegen die Öffnung der CO-Brücken scheint somit sterischer Natur zu sein. Hiermit im Einklang tritt das unsubstituierte, sterisch bedeutend anspruchslosere Cyclopentadienyliden-Fragment (aus **2m**) ausschließlich im Komplextyp **4** auf; die Tetrachlorcyclopentadienyliden-Gruppe schließt sich erwartungsgemäß der Strukturchemie ihres Brom-Derivats an. Auch die hinsichtlich ihrer elektronischen Ligandeneigenschaften als völlig äquivalent einzustufenden Diphenylmethylen- und 9-Fluorenylidene-Gruppen stabilisieren in **4h**

Tab. 6. Ausgewählte Molekülparameter des μ -Methylen-Komplexes **4g**

Bindungslängen [pm] ^{a)}			
Rh(1)–Rh(2)	266.3(1)		
Rh(1)–C(1)	183.3(9)	Rh(2)–C(2)	183.7(10)
Rh(1)–C(3)	208.3(6)	Rh(2)–C(3)	207.6(6)
Rh(1)–C(31)	227.9(7)	Rh(2)–C(21)	232.7(8)
–C(32)	222.5(6)	–C(22)	230.8(9)
–C(33)	226.0(7)	–C(23)	228.5(8)
–C(34)	232.5(7)	–C(24)	221.2(6)
–C(35)	229.9(9)	–C(25)	225.0(6)
C(3)–C(4)	149.8(10)	C(21)–C(26)	154.0(12)
C(3)–C(6)	151.5(11)	C(22)–C(27)	151.7(15)
C(4)–O(4)	120.5(11)	C(23)–C(28)	150.4(11)
C(4)–O(5)	136.2(9)	C(24)–C(29)	157.0(15)
C(6)–O(6)	120.8(12)	C(25)–C(30)	153.3(12)
C(7)–O(7)	146.0(11)	C(31)–C(36)	153.5(15)
C(6)–O(7)	137.5(8)	C(32)–C(37)	153.2(10)
C(5)–O(5)	146.1(10)	C(33)–C(38)	153.3(14)
C(1)–O(1)	115.5(12)	C(34)–C(39)	153.8(12)
C(2)–O(2)	115.1(13)	C(35)–C(40)	153.4(11)
Bindungswinkel [grad] ^{b)}			
Rh(1)–C(3)–Rh(2)	79.6(2)	C(3)–C(4)–O(4)	128.4(6)
Rh(1)–Rh(2)–C(3)	50.3(2)	O(4)–C(4)–O(5)	121.3(6)
Rh(2)–Rh(1)–C(3)	50.1(2)	C(3)–C(6)–O(6)	129.0(6)
Rh(1)–C(1)–O(1)	166.6(6)	O(6)–C(6)–O(7)	121.4(7)
Rh(2)–C(2)–O(2)	167.8(6)	C(4)–O(5)–C(5)	115.7(8)
Rh(1)–C(3)–C(6)	111.6(4)	C(6)–O(7)–C(7)	116.0(8)
Rh(2)–C(3)–C(4)	112.8(4)	C(2)–Rh(2)–C(3)	93.6(3)
Rh(2)–C(3)–C(6)	121.0(5)	C(1)–Rh(1)–C(3)	92.2(3)
C(4)–C(3)–C(6)	108.2(5)	C(2)–Rh(2)–Rh(1)	90.7(2)
		C(1)–Rh(1)–Rh(2)	91.1(2)
Diederwinkel [grad] ^{c)}			
Cp/Cp'	47.6	Rh(1), Rh(2)/CR ₂	82.1 ^{d)}
Cp'/CR ₂	129.4	Rh(1), Rh(2), C(3)/CR ₂	82.1
Cp'/CR ₂	129.9	Rh(1), Rh(2)/Rh(1)–Cp'(zentr.)	133.6
Cp'/Rh(1), Rh(2), C(3)	55.9	Rh(1), Rh(2)/Rh(2)–Cp'(zentr.)	133.4
Cp'/Rh(1), Rh(2), C(3)	55.8		

^{a)} Die C–C-Abstände der C₅-Ringe betragen 140.8–146.9 pm. – ^{b)} Die C,C,C-Winkel innerhalb der C₅-Ringe betragen 106.8–110.4°. – ^{c)} Die Diederwinkel errechnen sich aus den besten Ebenen der C₅Me₅-Liganden [Cp \triangleq C(21–30); Cp' \triangleq C(31–40)], der Methylen-Brücke CR₂ [\triangleq C(3), C(4), C(6)], dem Dimetallacyclopropan-Gerüst Rh(1), Rh(2), C(3) bzw. den Vektoren Rh(1)–Rh(2) bzw. Rh(1)–Cp (zentr.) sowie Rh(2)–Cp' (zentr.). – ^{d)} Orthogonalitätskriterium (s. Text).

bzw. **3k** Komplexfragmente unterschiedlicher Konstitution; hier steht erneut ein starrer, planarer Methylen-Ligand (in **3k**) einem Brückensystem gegenüber, dessen Substituenten (hier Phenyl; **4h**) durch nicht-coplanare Einstellung den sterischen Ansprüchen der sperrigen C₅Me₅-Ringe auszuweichen vermögen. Nicht überraschend begünstigt schließlich auch die sechsgliedrige 9-Anthron-10-yliden-Brücke den Strukturtyp **3**, obwohl sie gemessen am π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis kaum höher als ein herkömmlicher Diarylmethylen-Brückenligand einzuschätzen ist (vgl. die praktisch übereinstim-

Tab. 7. Ausgewählte Molekülparameter des μ -Methylen-Komplexes **3o**

<u>Bindungslängen [pm]</u> ^{a)}			
Rh (1)–Rh (2)	261.2 (3)		
Rh (1)–C (3)	210.3 (15)	Rh (2)–C (3)	211.8 (11)
Rh (1)–C (1)	203.4 (18)	Rh (2)–C (2)	201.1 (20)
Rh (1)–C (2)	202.3 (14)	Rh (2)–C (1)	202.5 (14)
Rh (1)–C (30)	227.1 (21)	Rh (2)–C (20)	224.7 (22)
–C (31)	228.1 (19)	–C (21)	223.7 (16)
–C (32)	227.9 (17)	–C (22)	226.2 (16)
–C (33)	223.3 (19)	–C (23)	223.7 (16)
–C (34)	219.2 (16)	–C (24)	226.0 (21)
C (3)–C (4)	145.4 (22)		
C (4)–C (5)	136.2 (17)	C (4)–Br (1)	188.6 (16)
C (5)–C (6)	145.7 (25)	C (5)–Br (2)	186.7 (16)
C (6)–C (7)	132.5 (18)	C (6)–Br (3)	186.8 (13)
C (7)–C (3)	150.6 (20)	C (7)–Br (4)	187.4 (16)
C (1)–O (1)	117.7 (19)		
C (2)–O (2)	116.8 (21)		
C (20)–C (25)	145.6 (29)	C (30)–C (35)	157.6 (35)
C (21)–C (26)	150.8 (22)	C (31)–C (36)	151.0 (29)
C (22)–C (27)	157.7 (33)	C (32)–C (37)	151.2 (28)
C (23)–C (28)	150.2 (29)	C (33)–C (28)	147.2 (30)
C (24)–C (29)	144.2 (39)	C (34)–C (39)	150.2 (23)
<u>Bindungswinkel [grad]</u> ^{b)}			
Rh (1)–C (3)–Rh (2)	76.5 (4)	C (3)–C (7)–Br (4)	124.8 (9)
Rh (1)–Rh (2)–C (3)	51.5 (4)	Br (4)–C (7)–C (6)	124.7 (12)
Rh (2)–Rh (1)–C (3)	52.0 (3)	C (7)–C (6)–Br (3)	127.7 (13)
C (4)–C (3)–C (7)	101.6 (10)	Br (3)–C (6)–C (5)	123.3 (10)
C (3)–C (7)–C (6)	110.5 (14)	Br (2)–C (5)–C (4)	127.9 (14)
C (7)–C (6)–C (5)	109.0 (12)	C (5)–C (4)–Br (1)	121.9 (12)
C (6)–C (5)–C (4)	107.4 (13)	Br (1)–C (4)–C (3)	126.6 (9)
C (5)–C (4)–C (3)	111.5 (14)		
Rh (1)–C (1)–O (1)	138.5 (12)	Rh (2)–C (2)–O (2)	140.1 (12)
Rh (2)–C (1)–O (1)	140.3 (12)	Rh (1)–C (2)–O (2)	136.6 (14)
Rh (1)–C (1)–Rh (2)	80.1 (6)	Rh (1)–C (2)–Rh (2)	80.7 (7)
<u>Diederwinkel [grad]</u> ^{c)}			
Cp/Cp'	7.2	Rh (1), Rh (2)/CR ₂	90.5 ^{d)}
Cp/CR ₂	6.6	Rh (1), Rh (2), C (3)/CR ₂	90.6
Cp'/CR ₂	0.7	Rh (1), Rh (2)/Rh (1)–Cp' (zentr.)	175.0
Cp/Rh (1), Rh (2), C (3)	90.3	Rh (1), Rh (2)/Rh (2)–Cp' (zentr.)	175.5
Cp'/Rh (1), Rh (2), C (3)	90.3		

^{a)} Die C–C-Abstände der C₅-Ringe betragen 138.1–147.0 pm. – ^{b)} Die C,C,C-Winkel der C₅-Ringe betragen 103.2–110.3°. – ^{c)} Siehe Fußnote ^{c)} in Tab. 6. – Die streng planare Methylen-Brücke CR₂ ist definiert durch C(3–7) und Br(1–4). – ^{d)} Orthogonalitätskriterium (s. Text).

menden ν CO-Frequenzen von **3k** und **3l**; Tab. 1). Erst die Anwesenheit ausreichend nucleophiler Ketofunktionen in den Diazo-Vorstufen (z. B. Azibenzil) führt zu einer im wesentlichen elektronisch bedingten Abänderung des Produktbildes, indem durch formale 1,3-Cycloadditionen der Ketocarbone an das Metallcarbonyl-Gerüst von **1** Metallacyclen als stabile Endprodukte entstehen²⁹⁾.

Tab. 8. Lageparameter ($\times 10^4$) sowie thermische Parameter ($\times 10^3$) des μ -Methylen-Komplexes **3o**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₂₂	U ₁₁	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh(1)	7682(2)	2441(1)	3495(1)	35(1)	41(1)	31(1)	-11(1)	-3(1)	-10(1)
Rh(2)	-1125(5)	1036(1)	2309(1)	33(1)	43(1)	33(1)	-12(1)	-2(1)	-11(1)
Br(1)	4151(2)	2509(2)	2468(1)	67(1)	42(1)	65(1)	-8(1)	-6(1)	-34(1)
Br(2)	6734(2)	4465(2)	8954(1)	76(1)	50(1)	80(3)	2(1)	-34(1)	-13(1)
Br(3)	3433(2)	3331(2)	9387(1)	52(1)	81(2)	75(2)	20(1)	-21(1)	-29(1)
Br(4)	9821(2)	4301(2)	1681(1)	55(1)	41(1)	65(1)	-3(1)	-5(1)	-30(1)
O(1)	-3192(13)	-35(10)	3739(6)	75(8)	76(9)	69(8)	-23(7)	8(7)	-50(2)
O(2)	1324(13)	1415(10)	3119(6)	80(8)	34(1)	56(8)	-9(6)	-4(6)	-17(6)
C(1)	-2641(17)	771(14)	3349(9)	57(10)	44(10)	47(4)	-29(8)	6(8)	-25(9)
C(2)	13(18)	1651(14)	2963(10)	44(10)	25(10)	65(12)	-7(8)	-8(9)	-16(8)
C(3)	-2753(18)	3062(13)	2260(9)	25(9)	48(4)	50(11)	6(8)	-13(9)	-18(8)
C(4)	-4392(17)	3442(12)	2047(8)	31(8)	38(10)	26(9)	-8(7)	-2(8)	-9(7)
C(5)	-4823(18)	4632(14)	1513(9)	56(10)	43(10)	35(10)	-14(8)	-10(8)	-21(9)
C(6)	-3432(18)	5079(13)	1327(8)	34(9)	46(10)	24(9)	-3(7)	-15(8)	-1(8)
C(7)	-2233(17)	4187(13)	1741(8)	40(9)	37(10)	41(10)	-2(7)	-1(8)	-10(8)
C(20)	-1471(19)	285(19)	1255(11)	99(15)	39(11)	57(13)	-63(11)	1(10)	-15(4)
C(21)	-175(21)	862(14)	993(10)	47(10)	69(13)	60(13)	-33(9)	6(10)	-14(10)
C(22)	1092(21)	146(19)	1415(11)	87(4)	57(13)	61(14)	-63(11)	-19(11)	25(11)
C(23)	724(29)	-926(16)	2006(11)	39(10)	184(23)	60(14)	-30(10)	-65(15)	56(13)
C(24)	-937(27)	-818(16)	1863(11)	41(11)	159(21)	43(12)	-18(9)	10(13)	-42(13)
C(25)	-2950(24)	699(25)	869(13)	242(27)	57(15)	163(24)	-152(21)	-27(15)	-9(16)
C(26)	-274(30)	2065(19)	321(10)	106(17)	194(25)	34(12)	-19(11)	19(15)	-43(17)
C(27)	2709(24)	471(27)	1270(14)	282(31)	55(15)	166(24)	-163(23)	48(15)	-91(18)
C(28)	1953(35)	-1988(21)	2530(13)	117(18)	308(36)	115(19)	-80(15)	-164(13)	154(21)
C(29)	-1702(41)	-1786(23)	2262(14)	144(20)	435(47)	139(23)	-93(18)	146(26)	240(28)
C(30)	-2054(22)	3848(16)	4211(9)	76(7)	100(16)	45(12)	-35(10)	10(11)	-45(12)
C(31)	-1865(23)	2634(17)	4733(10)	67(12)	80(14)	38(11)	-34(9)	1(11)	1(11)
C(32)	-3357(27)	2392(18)	4847(10)	75(14)	138(20)	41(12)	-46(10)	56(13)	-71(14)
C(33)	-4473(21)	3481(24)	4342(14)	146(22)	41(13)	115(20)	97(17)	-3(13)	-26(14)
C(34)	-3507(27)	4361(15)	3946(9)	35(10)	150(20)	31(11)	-20(8)	-40(22)	19(12)
C(35)	-707(27)	4512(23)	3964(13)	205(25)	147(22)	131(21)	-113(19)	61(17)	-143(21)
C(36)	-357(28)	1834(22)	5168(13)	177(23)	143(22)	106(19)	-100(17)	-91(17)	79(8)
C(37)	-3681(33)	1227(18)	5444(12)	97(16)	286(33)	83(16)	-42(13)	98(19)	-129(20)
C(38)	-6218(23)	3758(36)	4328(18)	567(54)	22(13)	315(36)	-397(39)	30(18)	-49(23)
C(39)	-4263(39)	5686(19)	3405(12)	74(15)	344(40)	49(13)	-28(12)	-32(21)	21(21)

$$a) T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$$

Für großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel sowie durch Chemikalienspenden danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, den *Chemischen Werken Hüls*, der *BASF AG*, der *Hoechst AG* und der *Degussa Hanau*. Herrn Dr. *Th. Burgemeister* gilt unser Dank für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Herrn Dr. *K. K. Mayer* sowie Herrn Ing. *E. Fischer* für die Aufnahme der EI- und FD-Massenspektren. Fräulein *B. Reiter* sei für experimentelle Mitarbeit herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf frühere Experimentalarbeiten^{17,30} sowie die Vorbemerkungen zu den Präparatvorschriften von Lit.³¹) verwiesen. Rigoroser Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit ist wegen der Empfindlichkeit der Startverbindung **1** unerläßlich. Bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh = Rh*) (**1**) wurde durch Umsetzung von (η^5 -C₅Me₅)Rh(CO)₂ mit (CH₃)₃N-O · 2 H₂O (Aldrich) nach Lit.^{2,6)} synthetisiert und durch Säulenchromatographie gereinigt. ¹³CO-markiertes **1** (¹³CO/¹²CO 0.5–1.5) wurde aus unmarkiertem **1** nach der in Lit.⁶⁾ gegebenen Vorschrift bereitet. Alle in dieser Arbeit erwähnten ¹³CO-markierten Folgeprodukte von **1** (vgl. Tab. 2, 4) wurden unter sinngemäßer Übertragung der folgenden Arbeitsvorschriften auf [¹³CO]-**1** als Startmaterial synthetisiert. Die Darstellung von **4a** ist in Lit.^{2,6)} beschrieben.

Soweit möglich, wurden die Diazoalkane **2** vor ihrer Verwendung entweder durch Vakuumdestillation (**2e, g**) oder Umkristallisieren (**2h–1, n, o**) gereinigt; nur **2a–d** wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. **2m** wurde in Benzol-Lösung über Kieselgel säulenchromatographiert³²⁾; das Eluat wurde anschließend zur vollständigen Abtrennung des von der Synthese herrührenden

Tosylazids im Hochvak. umkondensiert (max. Badtemp. 35 °C). Die Darstellung der Diazoalkane erfolgte im einzelnen nach folgenden Arbeitsvorschriften: Diazomethan (**2a**)³³, Diazoethan (**2b**)³⁴, 2-Diazo-1,1,1-trifluorethan (**2c**)³⁵, 1-Diazopropan (**2d**)³⁶, Diazomalonsäure-dimethylester (**2g**)³⁷, Diphenyldiazomethan (**2h**)^{38,39}, Phenyl(4-pyridinyl)diazomethan (**2i**)⁴⁰, 2-Diazo-1,3-indandion (**2j**)⁴¹, 9-Diazofluoren (**2k**)⁴², 10-Diazo-9-anthron (**2l**)⁴³, Diazo-cyclopentadien (**2m**)⁴⁴, 1,2,3,4-Tetrachlor-5-diazo-1,3-cyclopentadien (**2n**)⁴⁵, 1,2,3,4-Tetrabrom-5-diazo-1,3-cyclopentadien (**2o**)⁴⁶. Diazoessigsäure-ethylester (**2e**) war ein Präparat der Fa. E. Merck, Darmstadt. *N*-Cyan-2-diazoacetimidssäure-ethylester (Schmp. 51.8 °C) (**2f**) wurde uns von Prof. Dr. M. Regitz (Universität Kaiserslautern) zur Verfügung gestellt⁴⁷.

Die neuen Verbindungen **3n, o**, **4a–j**, **4m**, **5h, k, l, n, o** und **6** wurden vor ihrer Charakterisierung mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Hochvak. getrocknet. Falls nicht anders vermerkt, sind die Komplexe **3–6** unter Ausschluß von Licht, Feuchtigkeit und Luft bei Raumtemperatur mindestens mehrere Wochen haltbar. Die IR- und NMR-Spektren (Tabb. 1–3) wurden sofort nach Bereitung der entsprechenden Lösungen vermessen.

Die FD-Massenspektren (vgl. Tab. 9) wurden mit einem Varian-MAT-311-A-Spektrometer an gesättigten Aceton- oder Toluol-Lösungen unter folgenden Meßbedingungen aufgenommen: Fadenheizung 15–20 mA; SEV 1.8–2.0 kV; T_Q 100–150 °C; $P_Q < 10^{-6}$ Torr; Emitter-Strom 0.1 mA; Emitter-Spannung 4.2 kV.

1. μ -Ethyliden-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4b**): Eine Lösung von 350 mg (0.66 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei –78 °C unter kräftigem Rühren mit 10 ml einer etherischen, ca. 0.2 M Lösung von **2b** (Überschuß) versetzt; die anfangs tiefblaue Lösung färbt sich unter heftiger Gasentwicklung (N_2) innerhalb 1 min tiefrot. Man er-

Tab. 9. Analytische Daten der μ -Methylen-Komplexe **3–6**

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analysenwerte ^{a)}				
			C	H	Rh		
3k	$C_{35}H_{38}O_2Rh_2$	Ber. 696.5 Gef. 696 ^{d)} Gef. 692 ^{c)}	Ber. 60.35	5.50	29.55		
			Gef. 59.98	5.40	29.58		
3n	$C_{27}H_{30}Cl_4O_2Rh_2$	Ber. 734.2 Gef. 734 ^{d)}	Ber. 44.17	4.12	28.03	Cl	19.32
			Gef. 44.15	4.10	28.11	Cl	19.05
3o	$C_{27}H_{30}Br_4O_2Rh_2$	Ber. 912 Gef. 912 ^{d)} Gef. 956 ^{c)}	Ber. 35.56	3.32	22.57	Br	35.05
			Gef. 35.58	3.09	22.61	Br	35.21
4b	$C_{24}H_{34}O_2Rh_2$	Ber. 560.3 Gef. 560 ^{b)}	Ber. 51.45	6.12	36.73		
			Gef. 51.59	5.93	36.71		
4c	$C_{24}H_{31}F_3O_2Rh_2$	Ber. 614.4 Gef. 614 ^{b)}	Ber. 46.91	5.08	33.51	F	9.27
			Gef. 47.12	5.35	33.40	F	9.27
4d	$C_{25}H_{36}O_2Rh_2$	Ber. 574.4 Gef. 574 ^{b)}	Ber. 52.28	6.32	35.83		
			Gef. 52.29	6.34	35.97		
4e	$C_{26}H_{36}O_4Rh_2$	Ber. 618.4 Gef. 618 ^{b)} Gef. 619 ^{c)}	Ber. 50.50	5.87	33.28		
			Gef. 50.51	5.86	33.53		
4f	$C_{27}H_{36}N_2O_3Rh_2$	Ber. 642.4 Gef. 642 ^{b)} Gef. 642 ^{d)}	Ber. 50.48	5.65	32.04	N	4.36
			Gef. 50.50	5.73	32.10	N	4.36
4g	$C_{27}H_{36}O_6Rh_2$	Ber. 662.4 Gef. 662 ^{b)} Gef. 664 ^{c)}	Ber. 48.96	5.48	31.10		
			Gef. 48.66	5.18	30.80		

Tab. 9 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analysenwerte ^{a)}					
			C	H	Rh			
4h	C ₃₅ H ₄₀ O ₂ Rh ₂	Ber. 698.5	Ber. 60.18	5.77	29.46			
		Gef. 698 ^{d)}	Gef. 60.39	5.90	29.70			
		Gef. 663 ^{c)}						
4i	C ₃₄ H ₃₉ NO ₂ Rh ₂	Ber. 699.5	Ber. 58.38	5.62	29.42	N	2.00	
		Gef. 699 ^{b)}	Gef. 58.13	5.38	29.49	N	2.00	
		Gef. 690 ^{c)}						
4j	C ₃₁ H ₃₄ O ₄ Rh ₂	Ber. 676.4	Ber. 55.05	5.07	30.43			
		Gef. 676 ^{d)}	Gef. 54.73	4.99	30.51			
		Gef. 680 ^{c)}						
4m	C ₂₇ H ₃₄ O ₂ Rh ₂	Ber. 596.4	Ber. 54.33	5.75	34.51			
		Gef. 596 ^{d)}	Gef. 54.40	5.70	34.81			
5h	C ₃₄ H ₄₀ ORh ₂	Ber. 670.5	Ber. 60.91	6.01	30.70			
		Gef. 670 ^{d)}	Gef. 60.65	6.02	30.68			
		Gef. 658 ^{c)}						
5k	C ₃₄ H ₃₈ ORh ₂	Ber. 668.5	Ber. 61.10	5.73	30.79			
		Gef. 668 ^{d)}	Gef. 61.04	5.70	30.73			
5l	C ₃₅ H ₃₈ O ₂ Rh ₂	Ber. 696.5	Ber. 60.35	5.50	29.55			
		Gef. 696 ^{d)}	Gef. 60.06	5.55	29.71			
		Gef. 674 ^{c)}						
6	C ₃₅ H ₄₂ ORh ₂	Ber. 684.5	Ber. 61.41	6.18	30.08	O	2.34	
		Gef. 684 ^{d)}	Gef. 61.21	6.10	30.23	O	2.42	

a) Die Stickstoff-Werte aller Verbindungen außer **4f** und **i** betragen $\leq 0.25\%$. – b) Massenspektrometrisch (EI-Spektren; 12 bzw. 70 eV; Varian MAT CH 5). – c) Dampfdruckosmetrisch in Chloroform. – d) Massenspektrometrisch (FD-Spektren; Toluol- oder Aceton-Lösungen).

wärmt langsam (ca. 30 min) auf Raumtemp. und zieht die flüchtigen Anteile dann im Ölpumpenvak. ab. Es bleibt ein roter Feststoff zurück, dessen Pentan-Extrakt (ca. 40 ml) bei -80°C der Kristallisation überlassen wird. Ausb. 347 mg (94%). Dunkelrote, luftstabile Kristalle (aus *n*-Pentan), die in der abgeschmolzenen Kapillare bei $162-163^\circ\text{C}$ unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die Lösungen sind kurzzeitig luftbeständig.

2. *μ*-(2,2,2-Trifluorethyliden)-bis[carbonyl(*η*⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4c**): Eine kräftig gerührte Suspension von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit einem Überschuß von frisch dargestelltem **2c** (aus 3.2 g 2,2,2-Trifluorethylammoniumchlorid; EGA-Chemie) in 50 ml Diethylether versetzt. Unter sofort einsetzender N₂-Entwicklung erfolgt dabei Farbaufhellung von tiefblau nach dunkelrot. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. nimmt das Reaktionsgemisch einen durchsichtig roten Farbton an, wobei **1** infolge quantitativer Reaktion mit **2c** vollständig in Lösung geht. Anschließend wird wie bei 1. beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 705 mg (96%). Dunkelrote, metallisch glänzende, luftstabile Nadeln (aus *n*-Pentan; $-35/-78^\circ\text{C}$). Zers. 178°C (Gasentwicklung). In pulveriger Form ist **4c** hellrot. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien; die Lösungen sind längere Zeit luftstabil.

3. *μ*-Propyliden-bis[carbonyl(*η*⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4d**): Eine auf -40°C abgekühlte Suspension von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit einer frisch bereiteten, bei -40°C mit CaCl₂ getrockneten Lösung von 1-Diazopropan (**2d**) in Diethylether versetzt. Die Gehaltsbestimmung dieser Lösung erübrigt sich, jedoch muß im Inter-

esse einer vollständigen Reaktion von **1** sichergestellt sein, daß **2d** im Überschuß vorliegt (ca. 3–5 mmol). Während das Reaktionsgemisch unter Rühren Raumtemp. erreicht, geht **1** vollständig in Lösung; letztere wird unter Aufklaren rasch leuchtend rot. Durch Eindampfen i. Vak., wiederholte Extraktion des meist öligen, manchmal mikrokristallinen Rückstands mit insgesamt 40 ml *n*-Pentan und Abkühlen der auf ca. 10 ml eingeengten, filtrierten Extrakte (–78°C) erhält man 540 mg (94%) kristallines **4d**, das abschließend im Hochvak. getrocknet wird. Leuchtend rote Spieße oder Nadeln (aus *n*-Pentan), Schmp. 149–150°C (Zers.) (abgeschmolzene Kapillare). Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösemitteln einschließlich aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Auch in Lösung kaum luft- und lichtempfindlich.

4. *μ*-[(Ethoxycarbonylmethylen)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]/(Rh–Rh) (**4e**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei –70°C mit 1 ml (Überschuß) Diazoessigsäure-ethylester (**2e**) versetzt. Die anfangs tiefblaue Lösung verfärbt sich unter heftiger N₂-Entwicklung innerhalb 1–2 min nach tiefrot. Man läßt noch 5 min bei –70°C rühren, erwärmt dann auf Raumtemp. und zieht sodann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Es verbleibt ein dunkelrotes Öl als Rückstand. Überschüssiges **2e** wird durch kurzzeitiges Trocknen (10 min) im Hochvak. entfernt. Der so erhaltene Rückstand wird aus *n*-Pentan bei –35°C umkristallisiert. Ausb. 267 mg (86%). Dunkelrote, luftstabile, lichtbrechende Prismen (aus *n*-Pentan), Schmp. 148–149°C (abgeschmolzene Kapillare). Vorzüglich löslich und stabil in allen gebräuchlichen organischen Solventien. **4e** ist weder an Florisil noch an Kieselgel chromatographierbar.

5. *μ*-[(Cyanimino)ethoxymethylen]-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]/(Rh–Rh) (**4f**): Die Darstellung erfolgt analog **4e** [532 mg (1.0 mmol) **1** und 138 mg (1.0 mmol) **2f** in 50 ml Tetrahydrofuran], jedoch von Anfang an bei Raumtemp. (Reaktionsdauer 30 min). Das mit *n*-Pentan extrahierte Produkt wird aus *n*-Pentan/Diethylether (10:1) bei –35/–78°C umkristallisiert. Reinausb. 610 mg (95%). Eigenschaften und Löslichkeit wie **4d**. Ab 152°C langsame Zersetzung, teilweises Schmelzen unter rascher Zers. bei 170°C (abgeschmolzene Kapillare).

6. *μ*-[Bis(methoxycarbonyl)methylen]-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]/(Rh–Rh) (**4g**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei –70°C tropfenweise mit der exakt stöchiometrischen Menge (0.080 ml; 0.50 mmol) **2g** versetzt. Dabei tritt innerhalb von 2 min unter heftiger N₂-Entwicklung Farbänderung von tiefblau nach dunkelrot ein. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. aufwärmen (ca. 30 min) und zieht nach 10 min das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Es verbleibt ein dunkelroter, fester Rückstand, der durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Akt. II–III; Säule 10 × 1 cm; Wasserkühlung) gereinigt werden kann. Mit Benzol/Diethylether (5:1) wandert dabei eine rote Zone, aus der nach Abziehen des Laufmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/*n*-Pentan (–35/–78°C) dunkelrote Kristalle gewonnen werden. Ausb. 285 mg (86%). Dunkelrote, luftstabile, lichtbrechende Rhomben oder Nadeln (aus Ether/*n*-Pentan), Schmp. 187–188°C (abgeschmolzene Kapillare). Vorzüglich löslich in Diethylether und allen polaren organischen Solventien, mäßig löslich in *n*-Pentan. Analysenreine Präparate sind bei gleichbleibender Ausbeute auch durch unmittelbare Kristallisation des Rohprodukts (s. o.) erhältlich.

7. *μ*-[Diphenylmethylen]-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]/(Rh–Rh) (**4h**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 70 ml Tetrahydrofuran wird bei –70°C tropfenweise mit 97 mg (0.50 mmol) **2h** in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei keine sichtbare Gasentwicklung oder Farbänderung festzustellen ist. Anschließend läßt man unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, wobei ab ca. –20°C eine allmähliche Farbänderung von tiefblau nach dunkelrot auftritt. Man läßt noch 1 h rühren, zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab und extrahiert den festen, roten Rückstand mit *n*-Pentan. Beim Abkühlen des Extrakts auf –35°C bis

–78 °C kristallisiert **4h** aus. Ausb. 284 mg (81%). Dunkelrote, luftstabile Kristalle (aus *n*-Pentan), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 145 °C unter Grünfärbung zersetzen. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die dunkelroten Lösungen sind bei Raumtemp. nur kurze Zeit stabil und verändern sich allmählich unter Grünfärbung (Bildung von **5h**).

8. μ -(Phenyl-4-pyridinylmethyl)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(Rh–Rh) (**4i**): Analog zur Darstellung von **4h** werden äquimolare Mengen **1** und **2i** (jeweils 1.0 mmol) im Temperaturbereich –70 ··· +25 °C miteinander umgesetzt. Dabei tritt ab ca. +10 °C eine merkliche Farbänderung von tiefblau nach rotviolett auf. Nach etwa 45 min Rühren bei Raumtemp. ist die Lösung rotbraun und die Reaktion beendet. Beim anschließenden Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein rotbrauner, fester Rückstand, der laut IR-Spektrum bereits sehr reines **4i** darstellt. Durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan (5:1; –35 °C) erhält man rubinrote, lichtbrechende Nadeln und/oder Rhomben, die sich in der geschlossenen Kapillare ab 60 °C unter Schwarzfärbung zersetzen. **4i** löst sich in *n*-Pentan, Tetrahydrofuran und anderen gebräuchlichen organischen Lösemitteln nur bei längerem Rühren. Die Lösungen verfärben sich im diffusen Tageslicht unter CO-Abspaltung allmählich grün (Bildung von **5i**; vgl. Darstellung von **5h**, Arbeitsvorschrift 16).

9. μ -(1,3-Dioxo-2-indanyliden)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(Rh–Rh) (**4j**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 70 ml Tetrahydrofuran wird bei –70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 86 mg (0.50 mmol) **2j** in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Es ist keine sichtbare Reaktion zu erkennen. Erst bei langsamem Erwärmen tritt ab ca. 0 °C N₂-Entwicklung und Farbänderung von tiefblau nach rot ein. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet und die Lösung tiefrot. Man zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab und wäscht den festen, roten Rückstand mit wenig *n*-Pentan. Aus Methylenchlorid/Diethylether kristallisiert das Produkt bei –35 °C in analysenreiner Form aus. Ausb. 321 mg (95%). Dunkelrote, rautenförmige, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Diethylether), Schmp. 230–231 °C (abgeschmolzene Kapillare). Mit dunkelroter Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran; diese Lösungen sind bei Raumtemp. über einen längeren Zeitraum stabil. Mäßig löslich in *n*-Pentan, Benzol und Diethylether.

10. μ -(η^1 -Cyclopentadienyliden)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(Rh–Rh) (**4m**): Zu einer Lösung von 260 mg (0.50 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man bei –78 °C eine benzolische Lösung von tosylazid-freiem Diazocyclopentadien (vgl. Vorbemerkung; dreifacher Überschuß). Die anfangs tiefblaue Lösung nimmt sofort nach Zugabe der Diazo-Verbindung einen kräftig roten Farbton an. Nachdem man die Reaktionsmischung langsam auf 0 °C erwärmt hat, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. (0 °C) entfernt. Der dunkle, ölige Rückstand wird mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet, um überschüssiges Diazocyclopentadien abzdampfen. Der Rückstand wird mit Petrolether extrahiert. Aus dem filtrierten Extrakt kristallisiert **4m** bei –35 °C aus. Ausb. 194–211 mg (65–71%). Rote, luftempfindliche Kristalle (Zers.-P. 162 °C), die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Die Lösungen sind sehr luftempfindlich und selbst in N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. nur begrenzt haltbar.

11. μ -(η^1 -1,2,3,4-Tetrabromcyclopentadienyliden)-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(Rh–Rh) (**3o**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei –70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 203 mg (0.50 mmol) **2o** in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Dabei tritt sofort N₂-Entwicklung und Farbänderung von tiefblau nach stahlblau ein. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 25 °C im Wasserstrahlvak. abgedampft. Der feste Rückstand wird mit wenig *n*-Pentan gewaschen und anschließend aus Methylenchlorid/Diethylether umkri-

stallisiert. Ausb. 394 mg (86%). Feine, stahlblaue, metallglänzende, vollkommen luftstabile Blättchen und/oder Nadeln (aus Methylenchlorid/Diethylether). Zers.-P. 216 °C (abgeschmolzene Kapillare). Sehr gut löslich in Benzol und Methylenchlorid, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether, Aceton und Tetrahydrofuran.

12. μ -(η^1 -1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyliden)-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*) (**3n**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei –70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 115 mg (0.50 mmol) **2n** in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Unter Farbänderung von tiefblau nach tintenblau setzt dabei sofort N₂-Entwicklung ein. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, rührt noch 1 h und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Der feste Rückstand wird aus Methylenchlorid/Diethylether (5:2; –35/–78 °C) umkristallisiert. Ausb. 314 mg (86%). Feine, blaue, metallglänzende, vollkommen luftstabile Nadeln (aus Methylenchlorid/Diethylether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 149 °C zersetzen. Mit tintenblauer Farbe gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton.

13. μ -(9-Fluorenyliden)-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh* – *Rh*) (**3k**): Eine Suspension von 318 mg (0.60 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei –70 °C mit einer Lösung von 115 mg (0.60 mmol) **2k** in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt (sofort einsetzende N₂-Entwicklung mit Farbänderung von tiefblau nach blaugrün). Nach Aufwärmen der durch vollständige Reaktion von **1** entstandenen Lösung auf +25 °C wird wie bei 12. beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 382 mg (91%). Blaugrüne, nadelförmige, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Diethylether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei 179 °C zu zersetzen beginnen. Sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran (blaugrün), mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton.

14. μ -Carbonyl- μ -(η^1 -1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyliden)-bis[μ -(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh* = *Rh*) (**5n**): In einem 100-ml-Schlenkcolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wird eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran bei –70 °C mit der exakt stöchiometrischen Menge von **2n** versetzt. Dabei erfolgt unter N₂-Entwicklung rasche Farbänderung von tiefblau nach stahlblau. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, rührt noch 30 min und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Dabei tritt erneut Gasentwicklung (CO) ein, begleitet von einem allmählichen Farbumschlag nach grün. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. (+25 °C) verbleibt ein fester Rückstand, der aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert wird. Ausb. 316 mg (90%). Grünschwarze, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Diethylether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bis 250 °C nicht zersetzen (kein Schmp.). Mit grüner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind nur unter strengem Sauerstoff-Ausschluß stabil.

15. μ -Carbonyl- μ -(9,10-dihydro-10-oxo-9-anthracenyliden)-bis[μ -(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh* = *Rh*) (**5l**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei –30 °C mit einer Lösung von 110 mg (0.50 mmol) 10-Diazoanthron (**2l**) in 15 ml desselben Lösungsmittels versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (N₂/CO) erfolgt sofortiger Farbumschlag von tiefblau nach blaugrün. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt noch 30 min und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Der feste Rückstand wird an Florisil (10 × 1 cm, Wasserkühlung) chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Benzol (5:1) und Benzol werden zuerst geringe Mengen von (η^5 -C₅Me₅)Rh(CO)₂ bzw. Spuren von unumgesetztem **1** eluiert. Mit Benzol/Diethylether (5:2) läuft eine tiefblaue Zone, aus der durch Einengen und Kristallisation des Rückstands (Methylenchlorid/Ether; –35 °C) 334 mg (96%) **5l** gewonnen werden. Blaue, verfilzte, luftstabile Nadeln, die bis 250 °C thermisch stabil sind. Sehr gut löslich in Benzol, Me-

thylenchlorid, Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether, Aceton. Die blauen Lösungen sind in N₂-Atmosphäre monatelang haltbar.

16. *μ*-Carbonyl-*μ*-(diphenylmethylene)-bis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh = Rh) (**5h**): Man löst 349 mg (0.50 mmol) **4h** in 70 ml Tetrahydrofuran und läßt 12 h unter Rückfluß kochen. Dabei tritt nach etwa 1 h Farbänderung von dunkelrot nach grasgrün ein; gleichzeitig ist CO-Entwicklung zu beobachten. Wenn **4h** laut IR-Spektrum vollständig verbraucht ist, läßt man auf Raumtemp. abkühlen, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert den festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (5 : 2) um. Bei -35 °C kristallisiert das Produkt in analysenreiner Form aus. Ausb. 317 mg (95%). Grün-schwarze, rautenförmige, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Ether), die in der abgeschmolzenen Kapillare bis 250 °C vollkommen stabil sind. In Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran mit grasgrüner Farbe sehr gut löslich; mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether, Aceton. Die Lösungen sind bei Raumtemp. längere Zeit stabil.

17. *μ*-Carbonyl-*μ*-(9-fluorenylidene)-bis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh = Rh) (**5k**): Darstellung und Aufarbeitung erfolgen ausgehend von **4k** wie für **5h** beschrieben. Ausb. 93%.

18. *μ*-Carbonyl-*μ*-(diphenylmethylene)-*μ*-methylene-bis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh - Rh) (**6**): Eine Lösung von 335 mg (0.50 mmol) **5h** in 70 ml Tetrahydrofuran wird bei -78 °C tropfenweise mit insgesamt 20 ml einer etherischen, ca. 1 M Diazomethan-Lösung versetzt. Man läßt anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei Farbänderung von grasgrün nach gelbgrün eintritt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion). Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. bei 25 °C und Umkristallisation des festen Rückstandes aus Methylenchlorid/Ether (5 : 2; -35 °C) ergibt ein analysenreines Produkt. Ausb. 327 mg (96%). Gelbgrüne, rautenförmige, metallglänzende, vollkommen luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Ether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei 144 °C zu zersetzen beginnen. Mit gelbgrüner Farbe vorzüglich löslich in Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran; mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind mehrere Tage stabil. Im EI-Massenspektrum (Varian MAT CH 5, T_Q 140, T_E 120 °C) wird das Molekül-Ion nicht beobachtet; die Basislinie entspricht dem einkernigen Zerfallsprodukt (η⁵-C₅Me₅)Rh(CH₂)[C(C₆H₅)₂] (*m/e* = 418).

19. *Spektrophotometrische Verfolgung der Isomerisierung 4h → 5h*: Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe Osram HBO 100 W/2. Der Kantenfilter Schott GG 435/3 mm begrenzte die Lichteinstrahlung auf Wellenlängen > 420 nm. Ein dreilinsiger Quarzkondensator erzeugte einen annähernd parallelen Strahlengang; eine Irisblende engte den Querschnitt des Lichtstrahls ein und schirmte Streulicht ab. Eine mit Wasser gefüllte Küvette absorbierte den größten Teil der IR-Strahlung und verhinderte eine Erwärmung des Filters sowie der Photolyseküvette. Alle Arbeiten wurden bei stark gedämpftem Licht durchgeführt, da **4h** im sichtbaren Spektralbereich lichtempfindlich ist. Die Aufnahme der Elektronenspektren im UV/VIS-Bereich wurde mit dem Gerät Super Scan 3 der Firma Varian/Techtron durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren N₂-gesättigt.

20. *Spektrophotometrische Verfolgung der Decarbonylierung 3n → 5n*: Geräte und Meßtechnik wie vorstehend. Eine Lösung von spektroskopisch und analytisch reinem **3n** (*c* = 10⁻⁴ mol/dm³) wurde in einer auf +60 °C thermostatisierten Küvette bei *t* = 0, 5, 30, 100 bzw. 400 min im Bereich 400 < λ < 900 nm vermessen. Infolge thermischer Decarbonylierung von **3n** (vgl. Arbeitsvorschrift 14) wandert das Absorptionsmaximum bei 584 nm nach niedrigen Wellenlängen, und es tritt ein isosbestischer Punkt bei λ = 503 nm auf; hiernach ist unter Berücksichti-

gung der präparativen Befunde (vgl. 14.) die Decarbonylierung **3n** → **5n** nicht nur eine ausschließlich zu **5n** führende Reaktion, sondern beinhaltet auch keinerlei Zwischenstufen signifikanter Konzentration. Die Photolyse von **3n** (Toluol, Raumtemp.) verläuft erheblich rascher als die Thermolyse (Toluol, 60°C), ergibt aber nicht **5n**, sondern andere, bisher nicht eindeutig identifizierte Decarbonylierungsprodukte.

- 1) XXVII. Mitteil.: *W. A. Herrmann* und *J. M. Huggins*, *Chem. Ber.* **115**, 396 (1982).
- 2) *W. A. Herrmann*, *Ch. Bauer*, *J. Plank*, *W. Kalcher*, *D. Speth* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **93**, 212 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 193 (1981).
- 3) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **204**, C 21 (1981).
- 4) *Ch. Bauer* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 13 (1981).
- 5) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *Chem. Ber.* **115**, 14 (1982).
- 6) *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *Ch. Bauer*, *M. L. Ziegler*, *E. Guggolz* und *R. Alt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7) *W. A. Herrmann*, *J. M. Huggins*, *B. Reiter* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **214**, C 19 (1981).
- 8) *A. D. Clauss*, *P. A. Dimas* und *J. R. Shapley*, *J. Organomet. Chem.* **201**, C 31 (1980).
- 9) *N. M. Boag*, *M. Green*, *R. M. Mills*, *G. N. Pain*, *F. G. A. Stone* und *P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1171.
- 10) Zusammenfassende Darstellungen: ^{10a)} *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck. – ^{10b)} *W. A. Herrmann*, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- 11) *J. Plank*, *D. Riedel* und *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **92**, 961 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 937 (1980).
- 12) ^{12a)} *P. Hofmann*, *Angew. Chem.* **91**, 591 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 554 (1979). – ^{12b)} *P. Hofmann*, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* **304**, 262 (1980).
- 13) *A. R. Pinhas*, *T. A. Albright*, *P. Hofmann* und *R. Hoffmann*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 29 (1980).
- 14) *D. C. Calabro*, *D. L. Lichtenberger* und *W. A. Herrmann*, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 15) Zur strukturchemischen Analogie zwischen CH₂-, CO- und SO₂-verbrückten Komplexen vgl. ^{15a)} *W. A. Herrmann*, *C. Krüger*, *R. Goddard* und *I. Bernal*, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977). – ^{15b)} *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, *Chem. Ber.* **114**, 716 (1981).
- 16) *W. A. Herrmann*, *J. Plank* und *D. Riedel*, *J. Organomet. Chem.* **190**, C 47 (1980).
- 17) *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *D. Riedel*, *M. L. Ziegler*, *K. Weidenhammer*, *E. Guggolz* und *B. Balbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 63 (1981).
- 18) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **90**, 855 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 800 (1978).
- 19) Vgl. hierzu *S. Shaik*, *R. Hoffmann*, *C. R. Fisel* und *R. H. Summerville*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4555 (1980).
- 20) Metall-Metall-Doppelbindungen zeigen somit hinsichtlich dieser „Cyclopropanierung“ eine auffallende Ähnlichkeit mit Olefinen, obwohl ein direkter Vergleich der Bindungsverhältnisse von M=M- und C=C-Systemen problematisch erscheint (vgl. hierzu Fußnote⁶⁾ in Lit.²⁾. – Die Cyclopropanierung der Olefine verläuft im Sinne 1,3-dipolarer Cycloadditionen der Diazoalkane über teils isolierbare Pyrazoline, die unter N₂-Eliminierung Cyclopropane ergeben, vgl. hierzu *D. S. Wulfsberg*, *G. Linstrumelle* und *C. F. Cooper* in: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* (*S. Patai*, Herausgeber). Kap. 18, S. 821 ff., Wiley, New York 1978, sowie die dort zitierte Literatur. – Über 1,3-Cycloadditionen von Ketocarbenen an Metallcarbonyl berichten wir in einer gesonderten Arbeit²⁹⁾.
- 21) *K. K. Mayer* und *W. A. Herrmann*, Publikation in Vorbereitung.
- 22) *B. T. Heaton* et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1980/81, ausgewählte Daten vgl. Lit.⁶⁾.
- 23) $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{N})$ (cm⁻¹); in THF, falls nicht anders angegeben: **2g** 2128; **2p** 2126 (Vorbande 2186); **2o** 2115; **2j** 2111; **2n** 2107; **2f** 2109 ($\nu(\text{C}=\text{N})$ 2185); **2e** 2102; **2a** 2088 (Ether); **2m** 2089 (CCl₄); **2k** 2053 (Vorbande 2079); **2i** 2053; **2b** 2048 (Ether); **2i** 2042; **2h** 2032. – Zur IR-Spektroskopie von Diazoalkanen vgl. ^{23a)} *M. Regitz*, *Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen*, S. 13 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1977. – ^{23b)} *E. Fahr*, *Liebigs Ann. Chem.* **617**, 11 (1958). – ^{23c)} *E. Fahr*, *Liebigs Ann. Chem.* **638**, 1 (1960). – ^{23d)} *P. Yates*, *B. L. Shapiro*, *N. Yoda* und *J. Fugger*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5756 (1957).
- 24) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, unveröffentlichte Ergebnisse 1981.

- 25) Diese Verbindung bildet sich in quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von **1** mit $\text{AgC}(\equiv\text{N})_2[\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in CH_2Cl_2 . – Die röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Analogverbindung $[\mu\text{-N}=\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ wandelt sich unter intramolekularer N_2 -Abspaltung in den Methylen-Komplex $[\mu, \eta^3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ um: L. Messerle und M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7789 (1980).
- 26) Stabile [2 + 2]-Cycloaddukte mit dem Strukturelement $\text{Rh}-\text{C}=\text{C}-\text{Rh}$ resultieren aus der Umsetzung von Bis(trifluormethyl)acetylen mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$: R. S. Dickson, Ch. Mok und G. Pain, J. Organomet. Chem. **166**, 385 (1979). – Vermutlich aus sterischen Gründen reagiert **1** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen selbst unter Rückflußbedingungen (THF) nicht²⁴⁾.
- 27) ^{27a)} M. L. Ziegler und E. Guggolz, unveröffentlichte Ergebnisse, 1980. – ^{27b)} Vergleichsdaten für **4j**: $\text{Rh}(1)-\text{Rh}(2)$ 265.7(2), $\text{Rh}(1)-\text{C}(3)$ 184.1(22), $\text{Rh}(2)-\text{C}(3)$ 210.1(13), $\text{Rh}-\text{CO}$ 186.5(17) bzw. 186.3(19) pm; $\angle \text{Rh}(1), \text{C}(3), \text{Rh}(2)$ 84.5(7)°; Diederwinkel zwischen Ebene $\text{Rh}(1), \text{C}(3), \text{Rh}(2)$ und Vektor $\text{Rh}(1), \text{Rh}(2)$: 72.0°; Interplanarwinkel zwischen Ebene $\text{Rh}(1), \text{C}(3), \text{Rh}(2)$ und der besten Ebene des μ -Methylen-Liganden einschließlich $\text{C}(3)$: 82.6° (M. L. Ziegler, B. Balbach, W. A. Herrmann und Ch. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse 1980).
- 28) Einkristalldiffraktometer der Fa. Syntex (P3, Data General Nova 3 System), $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung. Die Vermessung der Kristalle sowie die Strukturlösung erfolgten wie in Lit.^{6,17)} beschrieben.
- 29) Ch. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. Kriechbaum und M. L. Ziegler, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.
- 30) W. A. Herrmann und H. Biersack, Chem. Ber. **110**, 896 (1977).
- 31) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799–2034, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 32) W. A. Herrmann und M. Huber, Chem. Ber. **111**, 3124 (1978).
- 33) T. J. DeBoer und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 229 (1954); vgl. T. J. DeBoer und H. J. Backer, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 250 (1963).
- 34) E. A. Werner, J. Chem. Soc. **115**, 1093 (1919).
- 35) H. Gilman und R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1458 (1943); vgl. B. L. Dyatkin und E. P. Mochalina, Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. **1964**, 1225 [Chem. Abstr. **61**, 11 881 f (1964)].
- 36) A. F. McKay, W. L. Ott, G. W. Taylor, M. N. Buchanan und J. F. Crooke, Can. J. Chem. **28**, 683 (1950).
- 37) B. W. Peace, F. C. Carman und D. S. Wulfsberg, Synthesis **1971**, 658.
- 38) H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2199 (1911).
- 39) H. Staudinger, Eu. Anthes und F. Pfenniger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1928 (1916).
- 40) H. Reimlinger, Chem. Ber. **97**, 3493 (1964).
- 41) M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965).
- 42) A. Schönberg, W. J. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc. **1951**, 1368.
- 43) M. Regitz, Chem. Ber. **97**, 2742 (1964).
- 44) M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron **23**, 2701 (1967); vgl. W. v. E. Doering und C. H. De Puy, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).
- 45) F. Klages und K. Bott, Chem. Ber. **97**, 735 (1964).
- 46) W. A. Herrmann und M. Huber, J. Organomet. Chem. **140**, 55 (1977); vgl. D. J. Cram und R. D. Partos, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1273 (1963).
- 47) Darstellung nach B. Arnold, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1980; vgl. B. Arnold und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **1980**, 909.

[237/81]